水田土壤甲烷之產生與逸釋

Methane production in and emission from paddy soils

黃 山 内
Shan Ney Huang

台灣省農業試驗所
Taiwan Agricultural Research Institute

摘 要

大氣甲烷濃度之逐漸增加，可能危及全球氣候變遷，已受到嚴重之關切。水田被認爲生物性產生甲烷之主要場所之一，其現行栽培管理方式，有利於甲烷之產生與逸釋，引起科學家之研究。

土壤甲烷濃度於旱田浸水後20天顯著增加，最大的甲烷產生速率出現於浸水後40天。植稻水田之甲烷約有 95%經由稻株逸釋大氣，最大逸釋率出現於水稻之抽穗開花期。

本文檢討土壤甲烷產生之因素及逸釋途徑，並擬議其控制大氣甲烷濃度之方法。

ABSTRACT

The increase of a methane concentration in atmosphere which may affect global changes has received great attention in recent years. Paddy field was recognized as one of the main biogenic sources. Current wet culture of rice in favor of methane production and emission was investigated by many scientists. Soil methane concentration increased significantly 20 days after flooding. The maximum rate of methane production appeared at 40 days after flooding. About 95% of emission methane took the routes via rice plants. The heading and flowering stage had the highest amount

of emission methane contributing to the atmosphere. In this paper, the factors affecting methane production in and emission from flooded soils, and how to reduce them were discussed.

Key words: Methane production, methane emission, paddy soils, rice cultivation

前 言

全球氣候變遷導因於二氧化碳濃度之增加，已爲有許多報告並獲知曉 (Manabe and Wetherald 1987 ; Dickson 1986)。然而，大氣中亦有微量稀少之氣體如甲烷(CH_4)、臭氧(O_3)、氧化亞氮(N_2O)及氟氯碳化物 (CFC_s)，其對於氣候改變之效應並不亞於二氧化碳 (Wang *et a*l. 1976; Ramanathan *et al.* 1985)。因此，這些微量氣體在大氣中濃度之增加，引起科學家之嚴重關切。其中甲烷及氧化亞氮與農業耕作及作物栽培之關係非常密切。

甲烷被發現存在於大氣中源自1940年代，目前之濃度北半球約爲1.7 ppmv，南半球約爲1.6 ppmv (Rasmussen and Khall 1986)，過去200年來之濃度約增加一倍 (Ehhalt 1988)，每年之增加量爲 18 ppbv，增加率爲1.1%，由於甲烷之化學與物化特殊性質，其濃度之增加可能對大氣化學產生極大之影響，包括下列四項：

1. 甲烷有一强烈吸收帶，其電磁波譜位於紅外線範圍，因此其濃度之提高，顯著增加〝溫室效應〞，甲烷濃度從現在之1.7 ppmv增加一倍時，可導致對流層溫度提高0.2至0.3℃。
2. 甲烷氧化生成一系列氣體或中間物，諸如CO, H_2, HCHO, O_3 或其他基 (radicals) 影響大氣之化學性(McConnell *et al.* 1971; Crutzen 1973)。
3. 平流層中甲烷氧化形成水氣，影響該氣層中OH與H之分佈。
4. 對流層中甲烷與氯原子 (Cl) 作用 (Stolarski and Cierone 1974)，減少Cl與ClO於平流層中破壞臭氧層之機會。

據估計，大氣甲烷之來源(Ehhalt and Schmidt 1978)約 80%是在還原狀態下由一群極端厭氣之微生物分解有機物產生，自然溼地與水田、掩埋場、反芻動物消化道與昆蟲消化管爲主要產生場所。另有20% 爲非生物性來源產生，包括天然氣探勘，生質燃燒，煤礦開採等，其來源詳如下表1.。

產生於湖泥之甲烷，必需擴散經過氧化與還原交替之水與土層，或上面覆被水層，才會逸釋到大氣之中，這種情形下 80%以上甲烷會被氧化成爲二氧化碳 (Conrad and Rothfuss 1991)。然而在反芻動物消化管及水田土壤所產生之甲烷，則大部分直接釋放進入大氣中(Seiler *et al.* 1984)，因此如何控制反芻動物消化管與水稻田之甲烷產生與逸釋，遂成爲相當的重要研究主題。

表1. 大氣中甲烷之來源 (Bouwman 1990)

來源	甲烷逸釋量(Tg CH_4 y^{-1})
水稻田	60-140
天然溼地	40-160
掩埋場	30- 70
海洋／淡水湖／其他生物性	15- 35
反芻動物消化道	60- 90
白蟻消化腔	6- 42
天然氣	30- 40
煤礦	35
生質燃燒	55-100
其他非生物性	1- 2
合計	334-714

控制土壤甲烷產生之因素

A.土壤之氧化還原電位

有機物於土壤中經微生物分解必經數個接續性的作用過程，其間，氧化還原電位隨氫的接受者（即氧化劑）逐一被用罄而低降。其反應作用過程包括好氣性的呼吸、硝酸根還原，一般醱酵、硫酸根還原及甲烷醱酵，詳如表2. (Tiedje *et al.* 1984)。

表2. 厭氣狀態微生物作用過程及其產物

作用過程	反應及產物
Fe^{3+},Mn^{4+}還原	OM + Fe^{3+}, Mn^{4+} → Fe^{3+}, M^{2+}
脫硝作用	OM + NO_3^- → N_2O,N_2
醱酵作用	OM← 有機酸，主要爲乙酸及丁酸
硝酸根呼吸	OM + NO_3^- → NO_2^-
分化性硝酸還原	OM + NO_3^- → NH_4^+
硫酸根還原作用	OM + SO_4^{2-} → S_2^-
二氧化碳還原	H_2+ CO_2 CH_4, 乙酸
乙酸分解	乙酸(CH_3COOH) → CO_2+CH_4
質子還原	脂肪酸與乙醇+ H^+ → H_2 + 乙酸 +CO_2

土壤中之成分硝酸根（包括其他氮氧化物），Mn^{4+}, Fe^{3+},$SO_4{}^{2-}$, CO_2與H^+依熱力學上氧化還原電位大小順序當作電子接受者，分別與有機物作用而生成N_2, Mn^{2+}, Fe^{2+}, S^{2-}, CH_4與H_2，浸水之厭氣土壤，氧化還原電位隨浸水時間而降低，最後達到極端還原狀態，有利於甲烷產生。

B. pH

甲烷菌爲一群極端厭氣之細菌，能使用H_2還原 CO_2變成甲烷。也能將醋酸中之 -COO基去除而產生甲烷與二氧化碳。屬於Archaebacteria，微酸性至中性環境，最適合此類菌活動。浸水土壤之pH都有趨向於中性，酸性土壤浸水，會提高土壤pH，而鹼性土壤浸水則會降低pH，前者係Fe^{3+}還原爲Fe^{2+}，而後者爲二氧化碳之累聚(Ponnamperuma 1985)。因此，浸水土壤有利於甲烷產生菌之活動。

C. 養分與溫度

硝酸根與硫酸根或其還原性化合物能抑制甲烷之形成(Jacobsen *et al.* 1981)，硝酸根抑制甲烷產生原因之一是如有硝酸根存在，氧化還原電位無法進一步降低，另一原因是，硝酸根對甲烷產生菌直接有毒害。

硫酸根與硫酸還原菌於海水底泥中競爭或抑制甲烷菌之活動，Bartlett 等 (1987) 發現甲烷濃度與硫酸根濃度成負相關，其原因之一爲硫酸還原菌競爭養分基質如 methanol, methylated amines, H_2,另一原因爲$SO_4{}^{2-}$, S^{2-}可能直接對甲烷菌產生有毒害。

土壤溫度顯著影響甲烷之逸釋，Holzapfel-Pschorn 和 Seiler (1986) 報告，溫度從20℃增至25℃時逸釋量倍增。由於逸釋量與產生量有直接之關係，推測土壤溫度之提高，可能也會增加土壤甲烷產生量。

D. 有機物

有機物爲土壤微生物生活能源之養分，土壤有機物含量多寡直接影響甲烷之產生，結構複雜之有機物經過多種微生物之分解而成簡單化含物，再經厭氣醱酵爲有機酸等可溶性有機物，然後才有甲烷的產生。

水稻栽培地區，土壤有機物之來源計有稻藁、穀殼、根泌物、脫落細胞、老化根，以及綠肥作物等。由於土壤有機物含量多寡常視土壤肥力高低之指標，同時爲協助解決有機廢棄物處理利用問題，政府都鼓勵農民有效循環利用有機物，以增進土壤肥力。

稻藁之產量隨栽培期作、品種、土壤肥力及穀藁比而異(Ponnamperuma 1984)。高性品種於溼季較矮性品種於不良季節生產較多量之稻藁。穀藁比自0.57至 1.2，顯示稻藁爲稻米生產中大宗之副產物。稻藁含碳 41.3%、粗灰分18.8% 、木質素7.7%。碳水化合物部分含半纖維素 20.6%、纖維素 24.7%。經分解可提供微生物生長所需之能源。 (Inoko 1984)

水田之特性

由於水田栽培方式之稻穀產量均較不灌水之旱田者高 (DeDatta 1981)，東南亞有 95%採用水田栽培耕種法，一般水田耕作過程包括，

1.浸水下之碎土或不碎土整地，插秧，實施期中排水或不排水。

2.收穫前排水或乾土。

3.收穫後至下期作整地前之數日或數週之浸水。

這種水田耕作法之水稻生長期間長達95%以上時間浸水，土壤空隙呈現飽滿水分狀態。由於氧氣擴散速率於大氣中較水中抉10,000倍(Greenwood and Boodman 1964), 浸水土壤中氧之有效性相當少而且補充非常慢，好氣性微生物很快就把陷入或擴散至土壤中之氧氣用罄，整個土壤體系很快就進入厭氣狀態之過程（表2.），然而浸水稻田土壤系統是非常複雜，其包括有覆蓋水層、氧化性表土層、還原性土層、氧化性根圈土等不同層次。又因水稻田常掩埋稻樁或稻藁，經過微生物分解及根部排放分泌物，提供可溶性有機化合物，以及根部傳送大氣中氧氣於根圈，其整個系統剖面如圖1.。

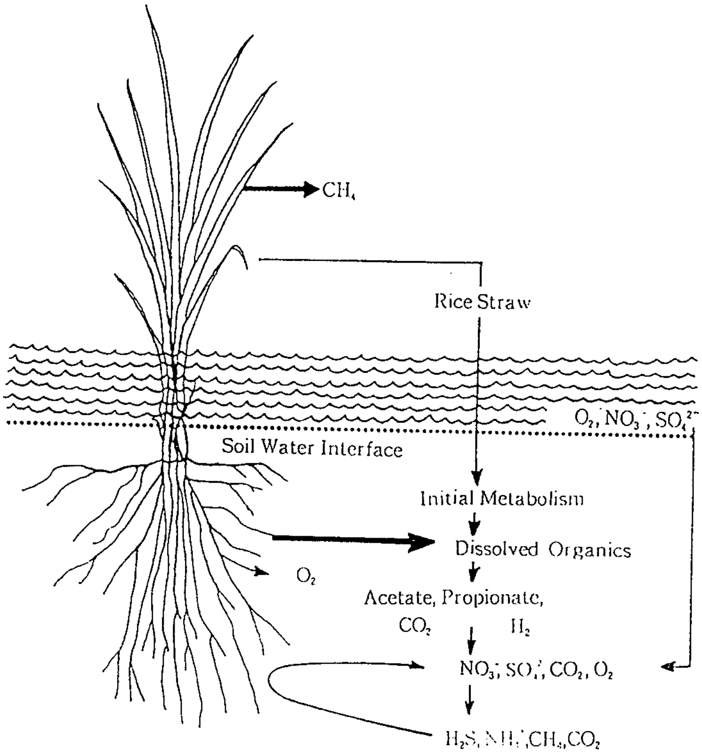

Figure 1. Microbial processes and plant interactions in paddy soils.

水田土壤甲烷之產生

A. 甲烷濃度

稻田土壤中甲烷濃度隨浸水時間與土壤深度而有差異（圖2.），一般來說，浸水時間愈長及土壤深度愈深，甲烷濃度愈高。浸水 20 天後，深層土壤 (16-24cm) 甲烷濃度顯著增加(Huang 1989)。

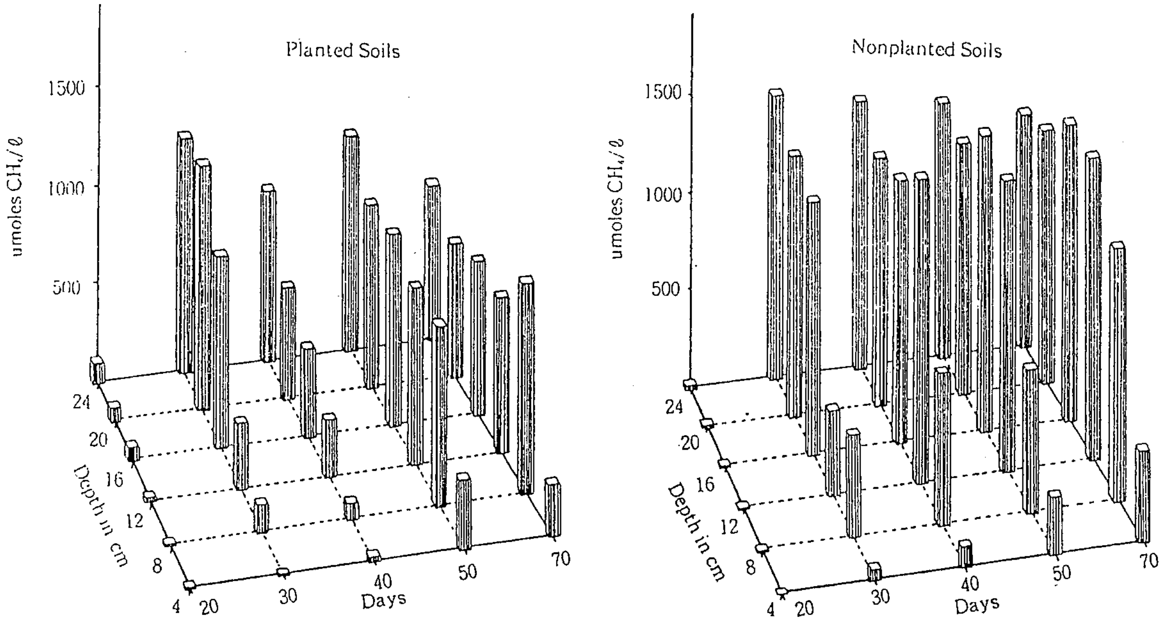

Figure 2. Depth-time distribution of methane in planted and nonplanted soils at 20, 30, 40, 50 and 70 days of the experiment.

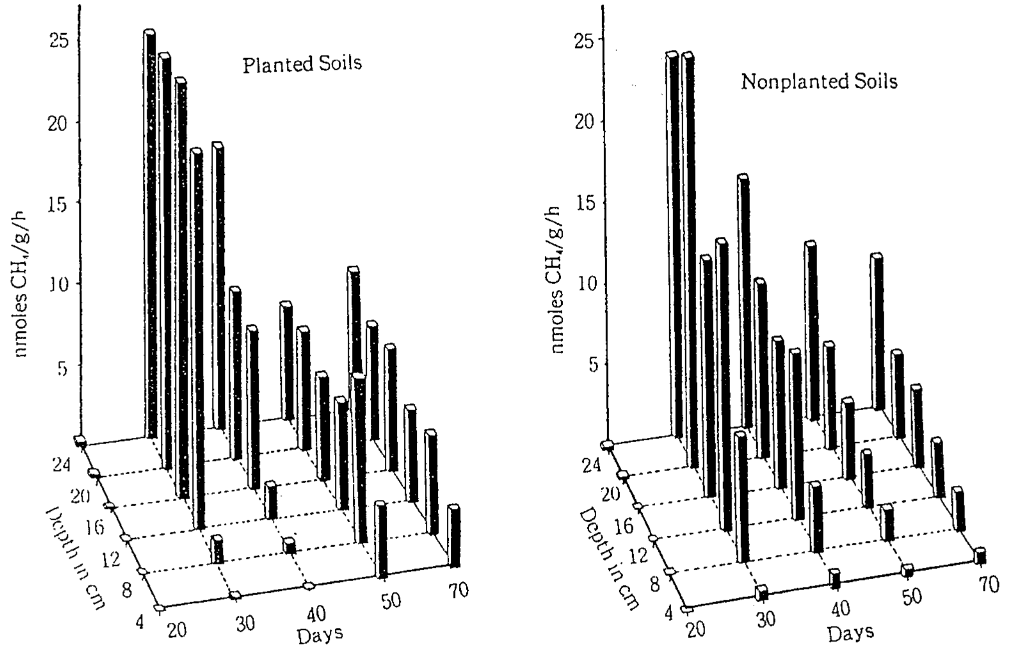

Figure 3. Depth-time distribution of the production of methane in planted and nonplanted soils at 20, 30, 40, 50 and 70 days of the experiment.

一般來說未植稻土壤之甲烷濃度較植稻者爲高，一種解釋爲植稻區之稻根廣泛分佈於土壤之中，氧化性之根圈能氧化甲烷(DeBont *et al.* 1978, Holzapfel-Pschorn *et al.* 1985)，另一種解釋爲水生植物與水稻 (Seiler *et al.* 1985) 能將甲烷經由水稻之氣胞組織傳輸進入大氣中。

B.甲烷產生速率

甲烷之產生速率隨浸水時間及土壤深度而增加。（圖3.）最大之產生速率出現於浸水後40天土壤深度 16-20 cm 以下(Huang 1989)。其浸水初期及表層數之分甲烷產生率低，可能爲土壤中含有相當量硝酸根與硫酸根存在之故。

甲烷之逸釋

浸水土壤產生之甲烷可經三個途徑釋放進入大氣，包括：

1. 沸泡(ebullition)，甲烷成氣泡型式，自土壤剖面冒出，再經上覆蓋水層而釋入大氣之中。(Bartlett *et al.* 1988)。
2. 擴散 (diffusion)，濃度高之甲烷向濃度低處移動，土壤中產生之甲烷，依濃度梯度之不同，經由上覆蓋水層與土壤之交互層 (Interface)，及上覆蓋水層，再釋入大氣中。(Sebacher *et al.* 1983)。
3. 植物傳輸 (transport through plants)，典型之水生植物其皮層細胞已分化或破壞，進而形成薄壁組織，提供爲氣體貯存與運送場所。甲烷經由此途徑傳輸經許多研究 (deBont *et al.* 1978; Seiler 1984; Cicerone *et al.* 1983)。稻田中 95%以逸釋之甲烷，係經由水稻之通氣組織之系統中傳輸 (Seiler 1984; Holzapfel-Pschorn *et al.* 1986)。

甲烷從稻田中逸釋情形如圖4.。甲烷逸釋始自揷秧後20天，當時土壤中已有相當量之甲烷濃度與產生速率。其逸釋量在沒有排水之狀態下，整個水稻生長期從0.73至15.69 mg $CH_4/m^2/h$，生長初期低，然後逐漸增加，而於抽穗開花期達最高，隨後又略爲降低。在沒有種植水稻之情形下，其逸釋隨時間亦有呈相似變動趨勢，但其量則顯著的少。水稻植株間之甲烷逸釋量相當低且穩定，其量僅 0.10 (0.02) mg $CH_4/m^2/h$。爲瞭解稻田土壤產生甲烷之逸釋途徑，於抽穗開花期，也就是甲烷逸釋量最大期，將水稻植株分別於浸水水面下及水面上刈除，然後測定其逸釋量，結果顯示(表 3)其逸釋量僅達原來未處理或水面上刈除之5%以下，表示稻田甲烷約 95%以上係經植株傳輸逸釋。

表3. 抽穗開花期水稻植株與甲烷逸釋量之關係

甲烷逸釋量 mg $CH_4/m^2/h$		
未處理	稻株於水面上刈除	稻株於水面下刈除
11.7 (2.1)	10.9 (1.9)	0.43 (0.10)

註：六重複，括號內爲標準機差

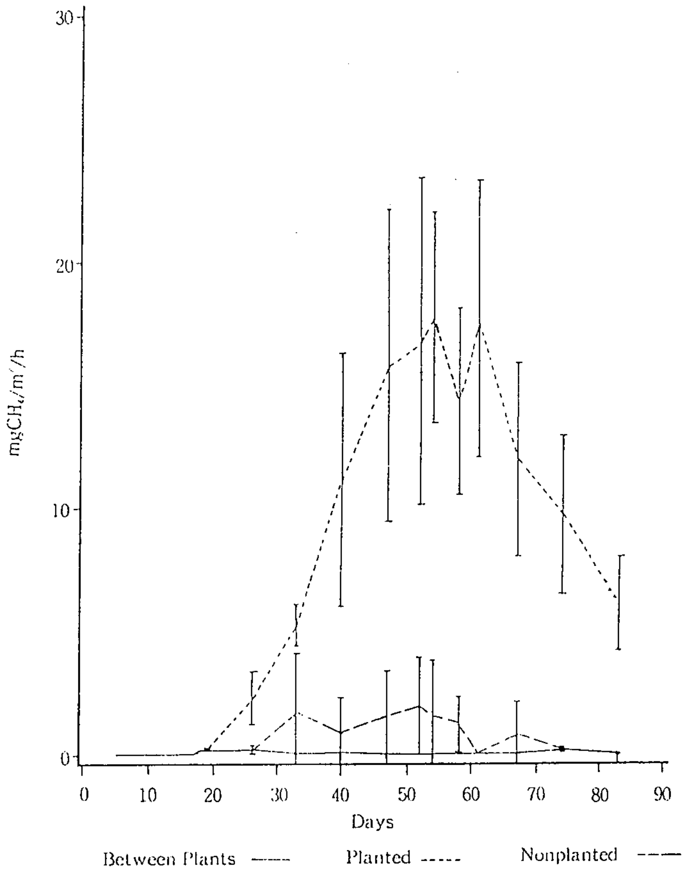

Figure 4. Methane emission from planted, nonplanted soils and betweem plants in the planted treament at 10 day intervals.

討論與結論

浸水為水稻栽培之重要過程，伴隨著浸水操作引起土壤一系列之氧化還原變化，當土壤中氧化劑消耗殆盡，氧化還原電位下降至極端還原狀態，甲烷菌始能活動利用可溶性有機物產生甲烷。

水稻本身提供稻藁、稻根、根泌物等有機物，有利於於甲烷之產生，稻株之結構特殊，其皮層細胞進化為氣胞組織，能將空氣中之氧氣傳輸至根部供給呼吸作用需要，同時也使根圈成為氧化性，有利於甲烷氧化菌之活動氧化甲烷，同時也有利於產生甲烷，並經由根、莖、葉中組織，將土壤中部分之甲烷傳輸逸釋至大氣之中。

水田土壤之甲烷產生與其逸釋之間關係密切，常受土壤氧化還原性、氧化劑存在、有機物有效性、土壤酸鹼度、溫度等因素之影響，其中如能控制氧化還原性與氧化劑則可控制產生量與逸釋量。

水稻栽培過程中施用肥料，顯著提高稻穀產量，相對也增加副產有機物與根泌量，供給甲烷之能源。另一方面硝酸根與硫酸根爲施用氮肥轉換而得成分及副成分，對於甲烷產生菌活動均有抑制性，田間實際情形如何文獻上較少，有待研究。

另一個提高稻田土壤氧化還原電位之最有效方法爲期中排水，可抑制甲烷菌之活動及甲烷產生，但伴隨著排水可能促進有機物之分解，提供更多厭氣微生物生長食物之有效性能源，進而影響甲烷之產生與逸釋有待進一步探討。

參考文獻

Bartlett, K.B., D.S. Bartlett, R.C. Harriss and D.I. Sebacher. 1987. Methane emissions along a salt marsh salinity gradient. Biogeochemistry 4:183-202.

Bouwman, A.F. 1990. Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. p. 61-127. In: Soils and the Greenhouse Effect. (A.F. Bouwman, ed.) Wiley and Sons, Chichester.

Cicerone, R.J., J.D. Shetter and C.C. Delwiche. 1983. Seasonal variation of methane flux from a California rice paddy. J. of Geophysical Research 88: 11022-11024.

Conrad, R. and F. Rothfuss 1991. Methane oxidation in the soil surface layer of a flooded rice field and the effect of ammonium. Biol. Fertil. Soils 12: 28-32.

Crutzen, P.J. 1973. A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere. Pure Appl. Geophs. 106: 1385-1399.

DeBont, J.A.M., K.K. Lee and D.F. Bouldin. 1978 Bacterial oxidation of methane in rice paddy. Ecology Bull. (Stockholm) 26:91-96.

DeDatta, S.K. 1981. Principles and Practices of Rice Production. John Wiley and Sons. A. Wiley - Interscience Publ. p.618

Dickinson, R.E. 1986. Evapotranspiration in global climate models. Paper presented at the 26th COSPAR Meeting, July 2-10, 1986, Toulouse, France .

Dickinson, R.E. and R.J. Cicerone. 1986. Future Global warming from atmospheric trace gases. Nature 319: 109-115.

Ehhalt, D.H. 1988. How has the atmospheric concentration of CH changed? p. 25-32. In: The Changing Atmosphere. (Rowland, F.S. and I.S.A. Isaksen, eds.) Wiley and sons, Chichester.

Ehhalt, D.H. and U. Schmidt. 1978. Sources and sinks of atmospheric methane, PAGEOPH 116: 452-464.

Greenwood, D.J. and D. Boodman. 1964. Oxygen diffusion and aerobic respiration in soil spheres. J. Sci. Food Agric. 15: 579-588.

Holzapfel-Pschorn, A. and W. Seiler. 1986. Methane emission during a cultivation period from an Italian rice paddy. J. of Geophysical Research 91: 1803-11814.

Huang S.N. 1989. Production and emission of methane from experimental paddy soils. Taichung DAIS Special Publ. 20. p. 61.

Inoko, A. 1984. Compost as a source of plant nutrients. In: Organic matter and rice. IRRI, Los Banos. Laguna.

Jacobsen, P., W.H. Patrick Jr. and B.G. Williams. 1981. Sulfide and methane formation in soils and sediments. Soil science 132: 279-287.

Manabe, S. and R.T. Wetherald. 1987. Large scale changes of soil wetness induced by an increase in atmospheric carbon dioxide. J. of Atomspheric Science 44: 1211-1235.

Ponnamperuma, F.N. 1984. Straw as source of nutrients for wetland rice. p. 117-136. In: Organic matter and rice. IRRI. Los Banos.

Ponnamperuma, F.N. 1985. Chemical Kinetics of wetland rice soils relative to soil fertility. p. 71-89. In: Wetland Soils: Characterization, Classification and Utilization. Procedings of Wordshop IRRI. 1984. IRRI, Los Banos.

Ramanathan, V., R.J. Cicerone, H.B. Singh and J.T. Kiehl. 1985. Trace gas trends and their potential role in climatic change. J. of Geophysical Research 90: 5547-5566.

Rasmussen, R.A and M.A.K. Khalil. 1986. Atmospheric trace gases: trends and distributions over the last decade. Science 232: 1623-1624.

Sebacher, D.I., R.C. Harriss and K.B. Bartlett. 1983. Methane flux across the air-water interface: air velocity effects. Tellus 35B: 103-109.

Seiler, W., A. Holzapfel-Pschorn, R. Conrad and D. Scharffe. 1984. Methane emission from rice paddied. J. Atmos. Chem. 1: 241-268.

Stolaraki, R.S. and R.J. Cierone. 1974. Stratospheric chloride: possible sink for ozone. Can. J. Chem. 52: 1610-1615.

Tiedje, J.M., A.J. Sexstone, T.B. Parkin, N.P. Revsbech and D.R. Shelton. 1984. Anaerobic processes in soils. Plant and Soil 76: 197-212.

Wang, W.C, Y.L. Yung, A.A. Lacis, T. Mo, J.E. Hansen. 1976. Green house effects due to man-made pertubations of trace gases. Science 194: 865-690.